

**Multi-layer container for packaging medical and pharmaceutical products, cosmetics and food has at least one layer containing at least one cyclo-olefin polymer**

**Patent number:** DE19916141  
**Publication date:** 2000-10-26  
**Inventor:** JACOBS ALEXANDRA (DE); SCHULZ DETLEF (DE); SULLIVAN VINCENT (US)  
**Applicant:** TICONA GMBH (DE)  
**Classification:**  
- **international:** B65D65/40; B65D6/14; B65D8/16  
- **european:** B29C45/16; B32B27/32; B65D1/02B1; B65D35/02; C08G61/08  
**Application number:** DE19991016141 19990409  
**Priority number(s):** DE19991016141 19990409

[Report a data error here](#)

**Abstract of DE19916141**

Multilayer containers with at least one layer containing at least one cyclo-olefin polymer. Independent claims are also included for (a) a process for the production of multilayer containers by multi-component injection moulding, injection blow moulding or stretch blow forming; (b) preforms for the production of multilayer containers, obtained by co-injection of two or more of the above materials or by injection of one material over a layer of other material.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



①⑨ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 199 16 141 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**B 65 D 65/40**  
B 65 D 6/14  
B 65 D 8/16

②① Aktenzeichen: 199 16 141.0  
②② Anmeldetag: 9. 4. 1999  
④③ Offenlegungstag: 26. 10. 2000

**DE 199 16 141 A 1**

⑦① Anmelder:  
Ticona GmbH, 65451 Kelsterbach, DE

⑦② Erfinder:  
Jacobs, Alexandra, Dr., 65527 Niedernhausen, DE;  
Schulz, Detlef, Dipl.-Ing., 65779 Kelkheim, DE;  
Sullivan, Vincent, Dr., Morrisville, N.C., US

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

- ⑤④ Mehrschichtbehälter mit verbesserter Haftung zwischen den Polymerschichten und hervorragenden Barriereigenschaften
- ⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft Mehrschichtbehälter (multilayer containers) enthaltend mindestens ein Cycloolefinpolymer, ein Verfahren zur Herstellung dieser Mehrschichtbehälter (multilayer containers) sowie die Verwendung dieser Mehrschichtbehälter (multilayer containers).

**DE 199 16 141 A 1**

Die vorliegende Erfindung betrifft Mehrschichtbehälter (multilayer containers) enthaltend mindestens ein Cycloolefinpolymer, ein Verfahren zur Herstellung dieser Mehrschichtbehälter (multilayer containers) sowie die Verwendung dieser Mehrschichtbehälter (multilayer containers).

Aus JP 4 276 253 sind Mehrschichtbehälter bekannt, die eine Schicht eines thermoplastischen gesättigten Norbornenpolymers enthalten, das durch ringöffnende Metathesepolymerisation hergestellt wurde, sowie eine weitere Schicht eines thermoplastischen Polymers mit guten Gasbarriereeigenschaften.

Aus JP 9 239 909, JP 7 171 858 sowie JP 9 011 416 sind Polyolefin-Polycycloolefin-Mehrschichtbehälter bekannt, die aufgrund einer weiteren Schicht eines thermoplastischen Polymers mit guten Sauerstoffbarriereeigenschaften für die Verpackung von Lebensmitteln geeignet sind. Beschrieben wird dabei auch die Verwendung einer haftvermittelnden Schicht, die der Verbesserung der Adhäsion zwischen den unterschiedlichen Polymerschichten dient.

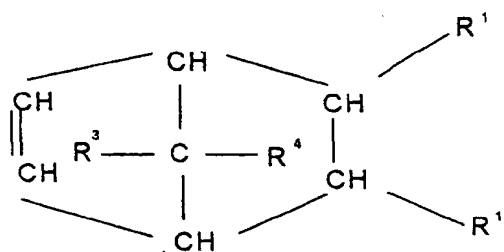
EP 824 067 sowie JP 10 059 343 beschreiben ebenfalls Mehrschichtbehälter aufgebaut aus Polyolefin- und Polycycloolefin-Schichten, die in der Lage sind, Geschmacksstoffe zurückzuhalten und somit z. B. für die Verpackung und Aufbewahrung von Zahnpasta geeignet sind. Es wird hierin beschrieben, daß die Schichten aus verschiedenen Polymeren durch Haftvermittler verbunden werden.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung liegt darin, Mehrschichtbehälter mit verbesserter Haftung zwischen den Schichten sowie ein wirtschaftliches und umweltfreundliches Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtbehältern bereitzustellen. Unter Mehrschichtbehältern im Sinne der Erfindung werden Behälter verstanden, die aus zwei oder mehreren Schichten von Polymeren aufgebaut sind.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung wird durch Mehrschichtbehälter gelöst, die geeignete Cycloolefinpolymere enthalten.

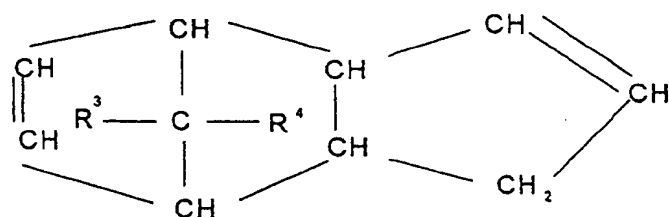
Die erfindungsgemäßen Mehrschichtbehälter enthalten mindestens ein Cycloolefinpolymer, welches polymerisierte Einheiten enthält, die sich von mindestens einem cyclischen, insbesondere polycyclischen Olefin und gegebenenfalls von mindestens einem acyclischen Olefin ableiten. Der Begriff Cycloolefinpolymer umfaßt Cycloolefinopolymere wie auch Cycloolefinhomopolymere.

Die erfindungsgemäßen Mehrschichtbehälter enthalten zwei oder mehrere Polymerschichten, von denen mindestens eine Polymerschicht mindestens ein Cycloolefinpolymer enthält, enthaltend 0,1 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 99,9 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 75 mol% bezogen auf die Gesamtmasse des Cycloolefinpolymers, polymerisierte Einheiten, welche sich ableiten von mindestens einem polycyclischen Olefin der Formeln I, II, II', III, IV, V oder VI



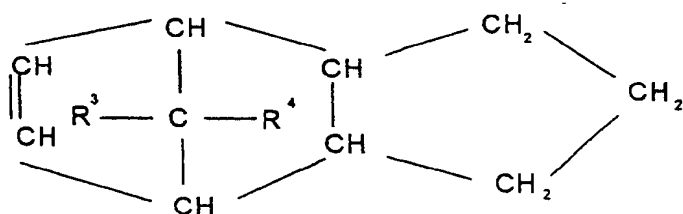
(I), 5

10



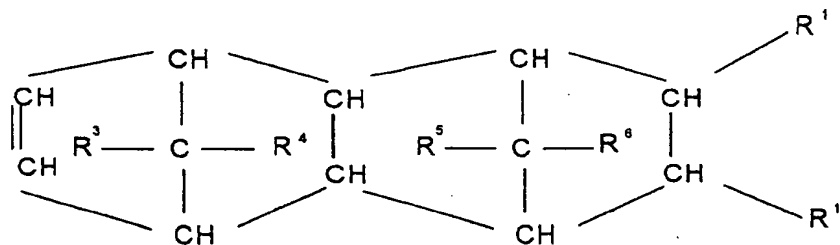
(II), 15

20



(II'), 25

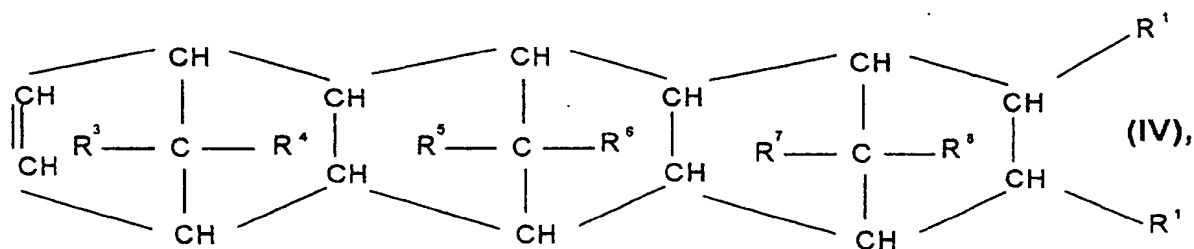
30



(III), 35

40

45

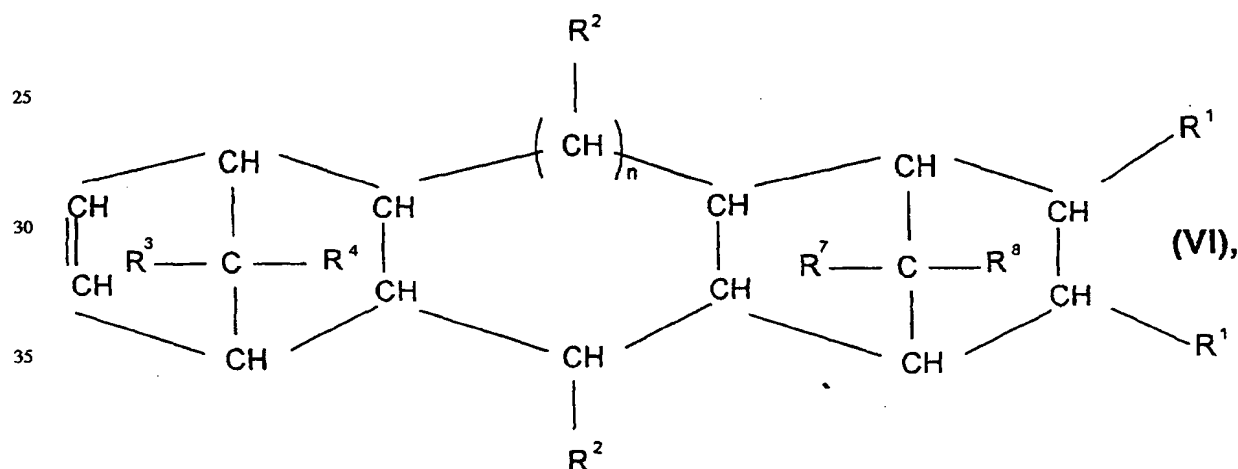
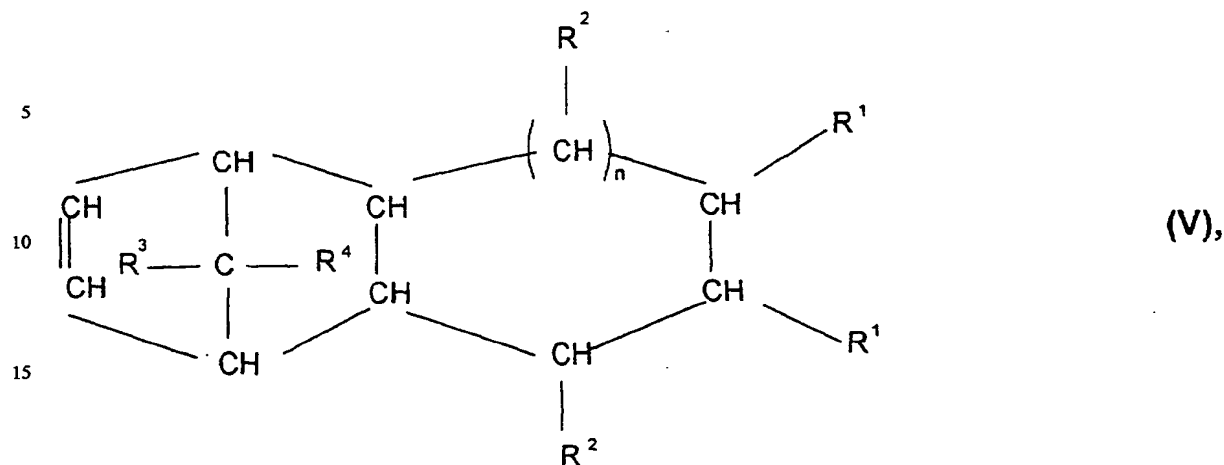


(IV), 50

55

60

65



worin  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^7$  und  $R^8$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen  $C_1$ - $C_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest, wie einen linearen oder verzweigten  $C_1$ - $C_8$ -Alkylrest,  $C_6$ - $C_{18}$ -Arylrest,  $C_7$ - $C_{20}$ -Alkylenaryrest, einen cyclischen oder acyclischen  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenylrest bedeuten, oder einen gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Ring bilden, wobei gleiche Reste  $R^1$  bis  $R^8$  in den verschiedenen Formeln I bis VI eine unterschiedliche Bedeutung haben können, worin  $n$  Werte von 0 bis 5 annehmen kann, und enthaltend 0 bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 99,9 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 80 mol% bezogen auf die Gesamtmasse des Cycloolefinpolymers, polymerisierte Einheiten, welche sich ableiten von einem oder mehreren acyclischen Olefinen der Formel VII

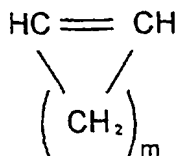


worin  $R^9, R^{10}, R^{11}$  und  $R^{12}$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, einen linearen, verzweigten, gesättigten oder ungesättigten  $C_1$ - $C_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest wie einen  $C_1$ - $C_8$ -Alkylrest oder einen  $C_6$ - $C_{18}$ -Arylrest bedeuten.

Bei den cyclischen Olefinen eingeschlossen sind ebenfalls Derivate dieser cyclischen Olefine mit polaren Gruppen wie Halogen-, Hydroxyl-, Ester-, Alkoxy-, Carboxy-, Cyano-, Amido-, Imido- oder Silylgruppen.

Außerdem können die erfindungsgemäß für mikrostrukturierte Bauteile verwendeten Cycloolefinpolymere 0 bis 45 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Cycloolefinpolymers, polymerisierte Einheiten enthalten, welche sich ableiten von einem oder mehreren monocyclischen Olefinen der Formel VIII

(VIII),



worin m eine Zahl von 2 bis 10 ist.

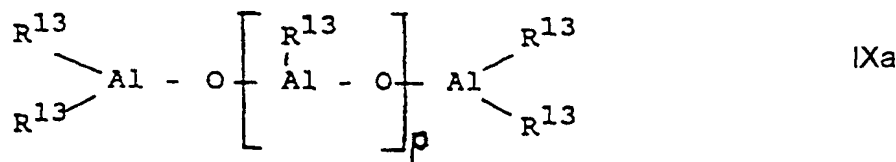
Bevorzugt im Sinne der Erfindung sind Cycloolefinpolymere, die polymerisierte Einheiten enthalten, welche sich ableiten von polycyclischen Olefinen der Formeln I oder III, und polymerisierte Einheiten, welche sich ableiten von acyclischen Olefinen der Formel VII.

Besonders bevorzugt sind Cycloolefinpolymere, die polymerisierte Einheiten enthalten, welche sich ableiten von Olefinen mit Norbornengrundstruktur, ganz besonders bevorzugt von Norbornen und Tetracyclododecen und gegebenenfalls Vinylnorbornen oder Norbornadien. Besonders bevorzugt sind auch Cycloolefinpolymere, die polymerisierte Einheiten enthalten, welche sich ableiten von acyclischen Olefinen mit endständigen Doppelbindungen wie  $\alpha$ -Olefinen mit 2 bis 20 C-Atomen, ganz besonders bevorzugt Ethylen oder Propylen. Außerordentlich bevorzugt sind Norbornen/Ethylen- und Tetracyclododecen/Ethylen-Copolymere.

Die Herstellung der Cycloolefinpolymere kann durch eine heterogene oder homogene Katalyse mit metallorganischen Verbindungen geschehen, die in einer Vielzahl von Patenten beschrieben ist.

Die erfindungsgemäß verwendeten Cycloolefinpolymere können hergestellt werden bei Temperaturen von  $-78$  bis  $200^\circ\text{C}$  und einem Druck von 0,01 bis 200 bar, in Gegenwart eines oder mehrerer Katalysatorsysteme, welche mindestens eine Übergangsmetallverbindung und gegebenenfalls einen Cokatalysator und gegebenenfalls ein Trägermaterial enthalten. Als Übergangsmetallverbindungen eignen sich Metallocene, insbesondere stereorigide Metallocene. Beispiele für Katalysatorsysteme, welche für die Herstellung der erfindungsgemäßen Cycloolefinpolymere geeignet sind, sind beschrieben in EP-A-407 870, EP-A-485 893 und EP-A-503 422. Auf diese Referenzen wird hier ausdrücklich Bezug genommen.

Die Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Cycloolefinpolymere kann unter Verwendung eines Metallocens als Übergangsmetallverbindung und einem Aluminoxan der Formel IX a



für den linearen Typ und/oder der Formel IX b



für den cyclischen Typ erfolgen, wobei in den Formeln IX a und IX b  $\text{R}^{13}$  eine  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkylgruppe oder Phenyl oder Benzyl bedeutet und p eine ganze Zahl von 2 bis 50 ist.

Die Übergangsmetallkomponente kann ein Metallocen der Formel X



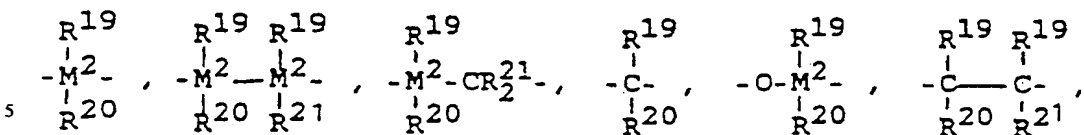
sein, worin

$\text{M}^1$  ein Metall der Gruppe 3 bis 10 oder der Lanthaniden-Reihe des Periodensystems der Elemente, bevorzugt Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal ist,

$\text{R}^{14}$  und  $\text{R}^{15}$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ -Alkylgruppe, eine  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ -Alkoxygruppe, eine  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$ -Arylgruppe, eine  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$ -Aryloxygruppe, eine  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{10}$ -Alkenylgruppe, eine  $\text{C}_7$ - $\text{C}_{40}$ -Arylalkylgruppe, eine  $\text{C}_7$ - $\text{C}_{40}$ -Alkylarylgruppe oder eine  $\text{C}_8$ - $\text{C}_{40}$ -Arylalkenylgruppe bedeuten,

$\text{R}^{16}$  und  $\text{R}^{17}$  gleich oder verschieden sind und einen ein- oder mehrkernigen Kohlenwasserstoffrest, welcher mit dem Zentralatom  $\text{M}^1$  eine Sandwichstruktur bilden kann, bedeuten,

$\text{R}^{18}$



= BR<sup>19</sup> = AlR<sup>19</sup>, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO<sub>2</sub>, = NR<sup>19</sup>, = CO, = PR<sup>19</sup> oder = P(O)R<sup>19</sup> ist, wobei R<sup>19</sup>, R<sup>20</sup> und R<sup>21</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoralkylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fluorarylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenylgruppe oder eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylarylgruppe bedeuten oder R<sup>19</sup> und R<sup>20</sup> oder R<sup>19</sup> und R<sup>21</sup> jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden, und M<sup>2</sup> Silizium, Germanium oder Zinn ist.

Beispiele für eingesetzte Übergangsmetallverbindungen sind:

- 15 rac-Dimethylsilyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,  
rac-Dimethylgermyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,  
rac-Phenylmethylsilyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,  
rac-Phenylvinylsilyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,  
1-Silacyclobutyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
- 20 rac-Diphenylsilyl-bis-(1-indenyl)-hafniumdichlorid,  
rac-Phenylmethylsilyl-bis-(1-indenyl)-hafniumdichlorid,  
rac-Diphenylsilyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,  
rac-Ethylen-1,2-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,  
Dimethylsilyl-(9-fluorenyl)-(cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
- 25 Diphenylsilyl-(9-fluorenyl)-(cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,  
Bis(1-indenyl)-zirkondichlorid,  
Diphenylmethylen-(9-fluorenyl)-cyclopentadienylzirkondichlorid,  
Isopropylen-(9-fluorenyl)-cyclopentadienyl-zirkondichlorid,  
rac-Isopropyliden-bis-(1-indenyl)zirkondichlorid,
- 30 Phenylmethylmethylen-(9-fluorenyl)-cyclopentadienyl-zirkondichlorid,  
Isopropylen-(9-fluorenyl)-(1-(3-isopropyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,  
Isopropylen-(9-fluorenyl)(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,  
Diphenylmethylen-(9-fluorenyl)(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,  
Methylphenylmethylen-(9-fluorenyl)(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
- 35 Dimethylsilyl-(9-fluorenyl)(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,  
Diphenylsilyl-(9-fluorenyl)(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,  
Diphenylmethylen-(9-fluorenyl)(1-(3-tert.-butyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,  
Isopropylen-(9-fluorenyl)(1-(3-tert.-butyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,  
Isopropylen-(cyclopentadienyl)-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
- 40 Diphenylcarbonyl-(cyclopentadienyl)-(1-indenyl)-zirkondichlorid,  
Dimethylsilyl-(cyclopentadienyl)-(1-indenyl)-zirkondichlorid,  
Isopropylen-(methylcyclopentadienyl)-(1-indenyl)-zirkondichlorid,      4-(η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η<sup>5</sup>-  
4,5,6,7-tetrahydroindenyl)-zirkondichlorid,  
[4-(η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)-4,7,7-triphenyl-(η<sup>5</sup>-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,
- 45 [4-(η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)-4,7-dimethyl-7-phenyl-(η<sup>5</sup>-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,  
[4-(η<sup>5</sup>-3'-tert.-butylcyclopentadienyl)-4,7,7-triphenyl-(η<sup>5</sup>-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,  
[4-(η<sup>5</sup>-3'-tert.-butylcyclopentadienyl)-4,7-dimethyl-7-phenyl-(η<sup>5</sup>-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,  
[4-(η<sup>5</sup>-3'-methylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η<sup>5</sup>-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,  
[4-(η<sup>5</sup>-3'-methylcyclopentadienyl)-4,7,7-triphenyl-(η<sup>5</sup>-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,
- 50 [4-(η<sup>5</sup>-3'-methylcyclopentadienyl)-4,7-dimethyl-7-phenyl-(η<sup>5</sup>-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,  
[4-(η<sup>5</sup>-3'-isopropylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η<sup>5</sup>-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,  
[4-(η<sup>5</sup>-3'-isopropylcyclopentadienyl)-4,7,7-triphenyl-(η<sup>5</sup>-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,  
[4-(η<sup>5</sup>-3'-isopropylcyclopentadienyl)-4,7-dimethyl-7-phenyl-(η<sup>5</sup>-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,  
[4-(η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)(η<sup>5</sup>-4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,
- 55 [4-(η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)-4-methyl-(η<sup>5</sup>-4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,  
[4-(η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)-4-phenyl-(η<sup>5</sup>-4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,  
[4-(η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)-4-phenyl-(η<sup>5</sup>-4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,  
[4-(η<sup>5</sup>-3'-methylcyclopentadienyl)(η<sup>5</sup>-4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,  
[4-(η<sup>5</sup>-3'-isopropylcyclopentadienyl)(η<sup>5</sup>-4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,
- 60 [4-(η<sup>5</sup>-3'-benzylcyclopentadienyl)(η<sup>5</sup>-4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,  
[2,2,4-Trimethyl-4-(η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)-(η<sup>5</sup>-4,5-tetrahydropentalen)]zirkoniumdichlorid,  
[2,2,4-Trimethyl-4-(η<sup>5</sup>-(3,4-Di-isopropyl)cyclopentadienyl)-(η<sup>5</sup>-4,5-tetrahydropentalen)]zirkoniumdichlorid.

Die Herstellung der Cycloolefinpolymere kann auch auf anderen, nachfolgend kurz skizzierten Wegen erfolgen. Katalysatorsysteme basierend auf Mischkatalysatoren aus Titansalzen und Aluminiumorganen werden in DD-A-109 224 und DD-A-237 070 beschreiben. EP-A-156 464 beschreibt die Herstellung mit Katalysatoren auf Vanadiumbasis. EP-A-283 164, EP-A-407 870, EP-A-485 893 und EP-A-503 422 beschreiben die Herstellung von Cycloolefinpolymeren mit Katalysatoren basierend auf löslichen Metallocenkomplexen. Auf die in diesen Patenten zur Herstellung von Cycloolefinpolymeren beschriebenen Herstellungsverfahren und verwendeten Katalysatorsysteme wird hiermit ausdrücklich hin-

gewiesen.

Die Herstellung erfindungsgemäß verwendeter Cycloolefinpolymere kann durch Homo- und/oder Copolymerisation cyclischer, bevorzugt polycyclischer Olefine unter Ringerhalt erfolgen.

Die Cycloolefinpolymere können auch durch ringöffnende Polymerisation mindestens eines der Monomere der Formeln I bis VI und anschließende Hydrierung der erhaltenen Produkte hergestellt werden. Gegebenenfalls können die Cycloolefinpolymere auch durch ringöffnende Copolymerisation mindestens eines der Monomere der Formeln I bis VI mit weiteren, z. B. monocyclischen Monomeren der Formel VIII und anschließende Hydrierung der erhaltenen Produkte hergestellt werden. Die Herstellung der Cycloolefinpolymere ist in den japanischen Patenten 3-14 882, 3-122 137, 4-63 807, 2-27 424 und 2-276 842 beschrieben. Auf die in diesen Patenten zur Herstellung von Cycloolefinpolymeren beschriebenen Herstellungsverfahren und verwendeten Katalysatorsysteme wird hiermit ausdrücklich hingewiesen. Eingeschlossen sind ebenfalls Derivate dieser cyclischen Olefine mit polaren Gruppen, wie Halogen-, Hydroxyl-, Ester-, Alkoxy-, Carboxy-, Cyano-, Amido-, Imido- oder Silylgruppen.

Hydrierte Polymere und Copolymere, wie z. B. von Styrol und Dicyclopentadien sind ausdrücklich ebenfalls geeignet und werden im Rahmen dieser Anmeldung ebenfalls als Cycloolefinpolymere bezeichnet.

Die Polymerisation kann auch mehrstufig erfolgen, wobei auch Blockcopolymere entstehen können (DE-A-42 05 416).

Cycloolefinpolymere sind bevorzugt amorphe, transparente und farblose Werkstoffe. Die Wärmeformbeständigkeiten der Cycloolefinpolymere lassen sich in einem weiten Bereich einstellen. Als Anhaltspunkt für die Wärmeformbeständigkeit, wie sie nach ISO 75 Teil 1 und Teil 2 an Spritzgußformkörpern bestimmt werden kann, läßt sich für Cycloolefinpolymere die Glasübergangstemperatur heranziehen. Die beschriebenen Cycloolefinpolymere weisen Glasübergangstemperaturen zwischen -50 und 220°C auf. Bevorzugt sind Glasübergangstemperaturen zwischen 0 und 180°C, besonders bevorzugt sind Glasübergangstemperaturen zwischen 40 und 180°C.

Die mittlere Molmasse der Cycloolefinpolymere läßt sich durch Wasserstoff-Dosierung, Variation der Katalysatorkonzentration oder Variation der Temperatur in bekannter Weise steuern. Die in den erfindungsgemäßen mikrostrukturierten Bauteilen enthaltenen Cycloolefinpolymere weisen massenmittlere Molmassen  $M_w$  zwischen 1000 und 10 000 000 g/mol auf. Bevorzugt sind massenmittlere Molmassen  $M_w$  zwischen 5000 und 5 000 000 g/mol, besonders bevorzugt sind massenmittlere Molmassen  $M_w$  zwischen 10 000 und 1 200 000 g/mol.

Die in den erfindungsgemäßen Mehrschichtbehältern enthaltenen Cycloolefinpolymere weisen Viskositätszahlen zwischen 5 und 1000 ml/g auf. Bevorzugt sind Viskositätszahlen zwischen 20 und 500 ml/g, besonders bevorzugt sind Viskositätszahlen zwischen 30 und 300 ml/g.

Die erfindungsgemäßen Mehrschichtbehältern können auch in einer oder mehreren Schichten Legierungen aus mindestens einem Cycloolefinpolymer und mindestens einem weiteren Polymer in beliebigem Mischungsverhältnissen enthalten.

Für die Legierungen mit Cycloolefinpolymeren sind bevorzugt folgende Polymere einsetzbar: Polyethylen, Polypropylen, Ethylen-Propylen-Copolymere, Polybutylen, Poly(4-methyl-1-penten), Polyisopren, Polyisobutylen, Naturkautschuk, Poly(1-methylenmetacrylat), weitere Polymetacrylate, Polyacrylat, Acrylat-Metacrylat-Copolymere, Polystyrol, Styrol-Acrylnitril-Copolymer, Bisphenol-A-Polycarbonat, weitere Polycarbonate, aromatische Polyester-carbonate, Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, amorphe Polyacrylat, Nylon-6, Nylon-66, weitere Polyamide, Polyaramide, Polyetherketone, Polyoxymethylen, Polyoxyethylen, Polyurethane, Polysulfone, Polyethersulfone, Polyvinylidenfluorid.

Für Legierungen von Cycloolefinpolymeren und Polyolefinen werden bevorzugt folgende Polyolefine eingesetzt: Homopolymere des Ethylens und Propylens sowie Copolymere aus diesen beiden Monomeren, Copolymere auf der Basis von Ethylen mit linearen oder verzweigten Olefinen, wie Buten, Penten, Hexen, Hepten, Octen, Nonen, Decen, Undecen und Dodecen, Copolymere auf der Basis von Propylen mit linearen oder verzweigten Olefinen, wie Buten, Penten, Hexen, Hepten, Octen, Nonen, Decen, Undecen und Dodecen, Terpolymere aus Ethylen, Propylen und linearen oder verzweigten Olefinen, wie Buten, Penten, Hexen, Hepten, Octen, Nonen, Decen, Undecen und Dodecen.

Die Herstellung der Legierungen kann durch übliche Verfahren erfolgen, z. B. durch gemeinsame Extrusion der Polymerkomponenten aus der Schmelze, gegebenenfalls unter Verwendung weiterer Additive, und anschließende Granulierung.

Cycloolefinpolymere lassen sich aus der Schmelze oder auch aus der Lösung verarbeiten. Geeignete Lösungsmittel sind aprotische unpolare Kohlenwasserstoffe wie Dekalin oder Gemische aus linearen und verzweigten Kohlenwasserstoffen. Die erfindungsgemäßen Mehrschichtbehälter enthalten neben mindestens einer Schicht, die mindestens ein Cycloolefinpolymer enthält, mindestens eine weitere Schicht eines anderen Polymers oder einer Legierung weitere Polymere. Geeignete Polymere sind z. B. Polyethylen, Polypropylen, Ethylen-Propylen-Copolymere, Polybutylen, Poly(4-methyl-1-penten), Polyisopren, Polyisobutylen, Naturkautschuk, Poly(1-methylenmetacrylat), weitere Polymethacrylate, Polyacrylat, Acrylat-Methacrylat-Copolymere, Polystyrol, Styrol-Acrylnitril-Copolymer, Polyacrylnitril, Bisphenol-A-Polycarbonat, weitere Polycarbonate, aromatische Polyester-carbonate, Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, weitere Polyester, amorphe Polyacrylate, Nylon-6, Nylon-66, weiter Polyamide, Polyaramide, Polyetherketone, Polyoxymethylen, Polyoxyethylen, Polyurethane, Polysulfone, Polyethersulfone, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylidenfluorid.

Besonders geeignet sind Polymere, die gute Gasbarriereigenschaften aufweisen, wie z. B. Polyester wie z. B. Polyethylenterephthalat, Polyethylennaphthalat sowie flüssigkristalline Polyester, Polyacrylnitril, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Ethylvinylalkohol, Polyamide und weitere.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Mehrschichtbehälter kann durch Mehrkomponenten-Spritzguß, Mehrkomponenten-Spritzblasen sowie Mehrkomponenten-Spritzstreckblasen erfolgen.

Die Herstellung von Vorformlingen für Mehrkomponenten-Spritzblasen sowie Mehrkomponenten-Spritzstreckblasen durch Mehrkomponenten-Spritzguß führt zur Mehrschichtvorformlingen. Die Herstellung von Mehrschichtvorformlingen ist z. B. durch Coinjektion zweier oder mehrerer Materialien oder durch Überspritzen der ersten Schicht eines Ma-



terials mit einem oder mehreren weiteren Materialien möglich.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Mehrschichtbehälter kann unter Verwendung von Additiven in üblichen Mengen erfolgen, wie z. B. Plastifiziermittel, UV-Stabilisatoren, optische Aufheller, Antioxidantien, Anstistatika, Wärmestabilisatoren oder verstärkende Zusätze wie Glasfasern, Kohlefasern oder Hochmodulfasern wie Polyamide oder flüssigkristalline Polyester oder ähnliche. Außerdem können Füllstoffe wie anorganische Materialien, Talkum, Titandioxid oder ähnliches verwendet werden. Die genannten Additive und Füllstoffe können bereits vor der Verarbeitung den Polymermaterialien zugegeben worden sein oder aber während der Verarbeitung zugegeben werden.

Es ist möglich, die verschiedenen Polymerschichten durch Verwendung von haftvermittelnden Schichten zu verbinden. Geeignete Materialien hierfür sind z. B. Polyolefine wie die Materialien Tafmer®, Admer® der Firma Mitsui Chemicals.

Es wurde jedoch überraschend gefunden, daß die erfindungsgemäß verwendeten Cycloolefinpolymere eine hervorragende Haftung zu den anderen Schichten aufweisen. Es kann daher auf eine Verwendung von haftvermittelnden Schichten verzichtet werden, was aufgrund der geringeren Materialkosten und des geringeren Aufwands bei der Herstellung der Mehrschichtbehälter von großem ökonomischem Vorteil ist.

Die erfindungsgemäß verwendeten Cycloolefinopolymere zeigen überraschenderweise bei Herstellung von erfindungsgemäßen Mehrschichtsystemen ohne haftvermittelnde Schichten eine deutliche Verbesserung der mechanischen Eigenschaften.

Für eine Optimierung der Haftung zwischen den verschiedenen Schichten der erfindungsgemäßen Mehrschichtbehälter ist eine Abstimmung des Schrumpfverhaltens der unterschiedlichen, erfindungsgemäß verwendeten Materialien möglich.

Die erfindungsgemäßen Mehrschichtbehälter weisen gegenüber Behältern, die nur aus Cycloolefinpolymeren hergestellt wurden, eine verbesserte Beständigkeit gegenüber Schlag- und Stoßbeanspruchungen auf sowie eine verbesserte Beständigkeit gegenüber Ölen und Fetten.

Durch ihre hohe Reinheit, außerordentlich geringe Wasseraufnahme, hervorragenden Barriereeigenschaften gegenüber Gasen und Feuchtigkeit, ihre gute Blutverträglichkeit, hervorragende Biokompatibilität, gute Sterilisierbarkeit mittels Heißdampf, Heißluft, Ethylenoxidgas und energiereicher Strahlung (Gamma- und Elektronenstrahlen), hohe Beständigkeit gegenüber Säuren, Laugen und polaren Lösungsmitteln eignen sich die erfindungsgemäßen Mehrschichtbehälter hervorragend für die Verpackung und Aufbewahrung im medizinischen, pharmazeutischen und kosmetischen und Lebensmittelbereich, z. B. in Form von Spritzen, Injektoren, Kartuschen, Fläschchen und Flaschen, Tuben und sonstigen Behältern.

Aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften sind die erfindungsgemäßen Mehrschichtbehälter außerordentlich gut für die Heißabfüllung von Flüssigkeiten in diese Behälter geeignet, z. B. im Lebensmittelbereich.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert.

# DE 199 16 141 A 1

## Beispiele

### Beispiel 1

Überspritztes Polymer	Vorgelegter Probekörper	Bruchspannung (MPa)	Bruchdehnung (%)	
LLDPE Innovex	Topas 6013 Lot 74093	3,9	11,8	5
Hostalen PPR 1042	Topas 6013 Lot 74093	3,7	3,6	10
Impet PET TS6	Topas 6013 Lot 74093	8,3	4,4	
Nylon MXD6	Topas 6013 Lot 74093	-	-	15
Bayer PC CD 2005	Topas 6013 Lot 74093	-	-	
DSM Stanylan LDPE-	Topas 8007 Lot 54028	2,4	8,1	
Hostalen PPR 1042	Topas 8007 Lot 54028	9,2	7,0	20
Impet PET T86	Topas 8007 Lot 54028	8,7	5,3	
Nylon MXD6	Topas 8007 Lot 54028	990	6,3	25
Bayer PC CD 2005	Topas 8007 Lot 54028	-	-	
Topas 6013 Lot 74093	DSM Stanylan LDPE	6,8	53,1	
Topas 6013 Lot 74093	Hostalen PPR 1042	1,0	0,85	30
Topas 6013 Lot 74093	Impet PET T86	3,3	2,6	
Topas 6013 Lot 74093	Nylon MXD6	3,7	2,7	35
Topas 6013 Lot 74093	Bayer PC CD 2005	-	-	
Topas 8007 Lot 54028	DSM Stanylan LDPE	4,4	16,9	
Topas 8007 Lot 54028	Hostalen PPR 1042	8,5	6,6	40
Topas 8007 Lot 54028	Impet PET T86	4,8	3,3	
Topas 8007 Lot 54028	Nylon MXD6	5,0	3,2	45
Topas 8007 Lot 54028	Bayer PC CD 2005	6,0	3,9	
				50
				55
				60
				65

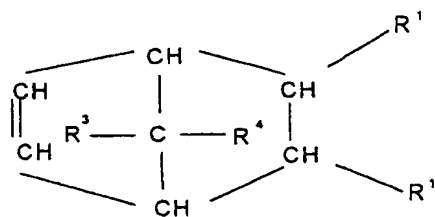
65	60	55	50	45	40	35	30	25	20	15	10	5
moulded Polymer	Inlay	melt temp. (°C)	mould wall temp. (°C)	back pressure (bar)*	screw speed (%) **	Plstifizier-hub	injection speed (%)***	hold pressure (bar)* / (sec.)	Injection pressure (bar)*	cooling time (sek)	melt cushion (mm)	
LLDPE Inovex	Topas 6013 Lot 74093	210	35	12	50	63	100	~43 / 15		>60	~5	
Hostalen PPR 1042	Topas 6013 Lot 74093	230	50	12	50	63	100	43 / 15	46	>60	~4	
Impet PET T86	Topas 6013 Lot 74093	270	60	12	50	60	100	23 / 10	51	>50		
Nylon MXD6	Topas 6013 Lot 74093	270	45-30	12	50	49	100	18 / 10	37	>50		
Bayer PC CD 2005	Topas 6013 Lot 74093	280	30-120	12	50	55	100	3 / 10	29	>40		
DSM Stanyl L.DPE	Topas 8007 Lot 54028	210	35	13	50		100	35 / 15	40	>60	~5	
Hostalen PPR 1042	Topas 8007 Lot 54028	230	50	13	50		100	33 / 15	36	>60	~5	
Impet PET T86	Topas 8007 Lot 54028	275	45	13	50		100	8 / 10	49	>60	5	
Nylon MXD6	Topas 8007 Lot 54028	275	35	13	50		100	8 / 10	34	>60	5	
Bayer PC CD 2005	Topas 8007 Lot 54028											

\* all pressures are hydraulic

\*\* 50% ~ 180 rpm

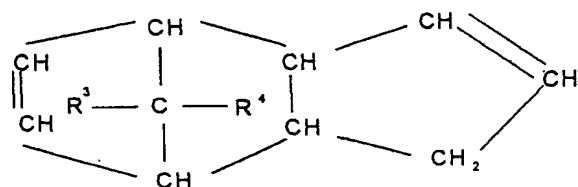
\*\*\* 100% ~ 200 mm/sec.

1. Mehrschichtbehälter, enthaltend mindestens eine Schicht, die mindestens ein Cycloolefinpolymer enthält.  
 2. Mehrschichtbehälter nach Anspruch 1, enthaltend mindestens eine Schicht, die mindestens ein Cycloolefinpolymer enthält, enthaltend 0,1–100 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Cycloolefinpolymers, polymerisierte Einheiten, welche sich ableiten von mindestens einem polycyclischen Olefin der Formeln I, II, II', III, IV, V oder VI



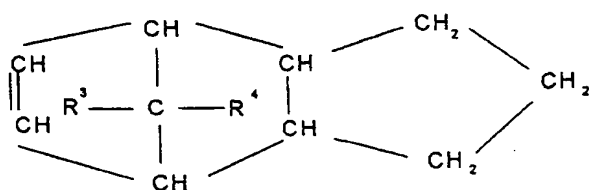
(I),

10



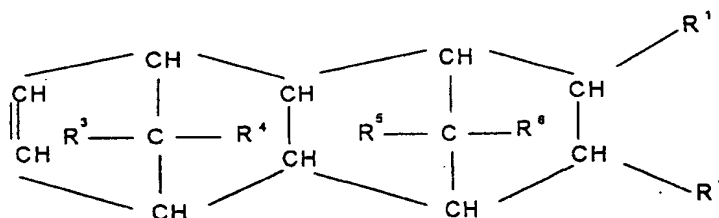
(II),

20



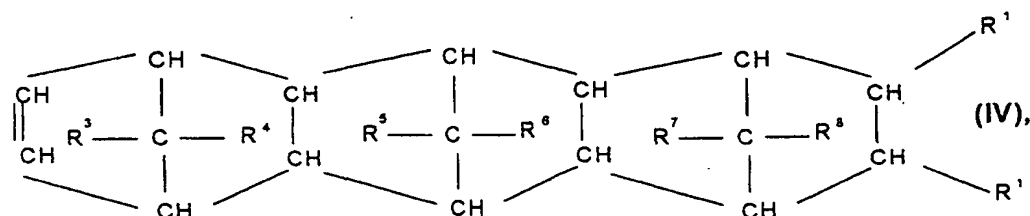
(II'),

30



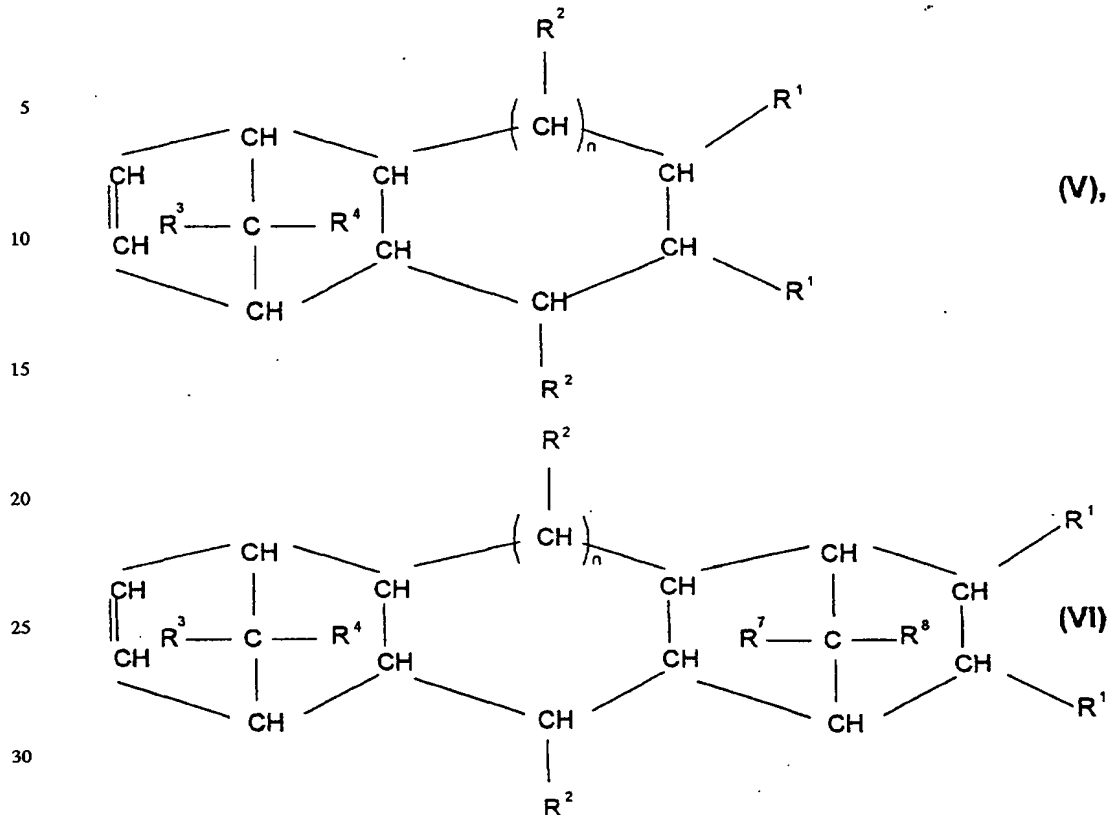
(III),

40



(IV),

50



35

40

worin  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$  und  $R^8$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen  $C_1$ - $C_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest, wie einen linearen oder verzweigten  $C_1$ - $C_8$ -Alkylrest,  $C_6$ - $C_{18}$ -Arylrest,  $C_7$ - $C_{20}$ -Alkylaryrest, einen cyclischen oder acyclischen  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenylrest bedeuten, oder einen gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Ring bilden, wobei gleiche Reste  $R^1$  bis  $R^8$  in den verschiedenen Formeln I bis VI eine unterschiedliche Bedeutung haben können, worin  $n$  Werte von 0 bis 5 annehmen kann, und enthaltend 0 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Cycloolefinpolymers, polymerisierte Einheiten, welche sich ableiten von einem oder mehreren acyclischen Olefinen der Formel VII



50

worin  $R^9, R^{10}, R^{11}$  und  $R^{12}$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, einen linearen, verzweigten, gesättigten oder ungesättigten  $C_1$ - $C_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest wie einen  $C_1$ - $C_8$ -Alkylrest oder einen  $C_6$ - $C_{18}$ -Arylrest bedeuten, und enthalten 0 bis 45 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Cycloolefinpolymers, polymerisierte Einheiten, welche sich ableiten von einem oder mehreren monocyclischen Olefinen der Formel VIII



- 60
- 65
- worin  $m$  eine Zahl von 2 bis 10 ist.
3. Verfahren zur Herstellung eines Mehrschichtbehälters nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Mehrschichtbehälter durch Mehrkomponenten-Spritzguß, Mehrkomponenten-Spritzblasen sowie Mehrkomponenten-Spritzstreckblasen hergestellt wird.
  4. Vorformling Vorformlingen für die Herstellung eines Mehrschichtbehälter nach Anspruch 1 oder 2 erhältlich durch Coinjektion zweier oder mehrerer Materialien oder durch Überspritzen der ersten Schicht eines Materials mit mindestens einem weiteren Material.
  5. Verwendung eines Mehrschichtbehälters nach Anspruch 1 oder 2 zur Verpackung im medizinischen, pharmazeutischen, kosmetischen und Lebensmittelbereich.
  6. Verwendung eines Mehrschichtbehälters nach Anspruch 1 oder 2 für die Heißabfüllung von Flüssigkeiten.